

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-226232

(P2000-226232A)

(43)公開日 平成12年8月15日(2000.8.15)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 3 C 8/24		C 0 3 C 8/24	4 G 0 6 2
3/066		3/066	5 C 0 9 4
G 0 9 F 9/30	3 4 8	G 0 9 F 9/30	3 4 8 A

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平11-30330

(22)出願日 平成11年2月8日(1999.2.8)

(71)出願人 591021028

奥野製薬工業株式会社

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

(72)発明者 冨田 隆幸

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(72)発明者 竹村 康孝

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(74)代理人 100065215

弁理士 三枝 英二 (外10名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無鉛低融点ガラス組成物

(57)【要約】

【課題】 低融点無鉛のガラス組成物であって、PDPの各要素の素材として有用なガラス組成物を提供。

【解決手段】 無鉛低融点ガラス組成物であって、その組成がZnO45～60% (重量%、以下同じ)、B₂O₃23～35%、SiO₂5～25%、R₂O (K₂O, Na₂O, Li₂Oの総和) 4～14%、RO (CaO, BaO, MgOの総和) 0～3%及びTiO₂0～5%であることを特徴とするガラス組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無鉛且つ低融点のガラス組成物であって、その組成が重量％で

ZnO	45～60
B ₂ O ₃	23～35
SiO ₂	5～25
R ₂ O (K ₂ O, Na ₂ O, Li ₂ Oの総和)	4～14
RO (CaO, BaO, MgOの総和)	0～3
TiO ₂	0～5

であることを特徴とするガラス組成物。

【請求項2】 プラズマディスプレイパネルの透明電極を被覆する誘電体ガラス層として用いられる請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項3】 プラズマディスプレイパネルのアドレス電極を被覆する誘電体層ガラスとして用いられる請求項1に記載のガラス組成物。

【請求項4】 プラズマディスプレイパネルの隔壁を形成するガラスとして用いられる請求項1に記載のガラス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、無鉛低融点ガラス組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、テレビジョン、コンピューター等の平面表示装置の分野においては、プラズマディスプレイパネル、即ちPDPが汎用されつつある。該PDPは、2枚の基板ガラス間に、隔壁にて仕切られた多数のセル（微小放電空間）を形成させ、各セル内表面に蛍光体を配し、該セル中に放電ガスを充填した構造を有しており、上記セル内の電極間放電によって放電ガスを励起し、その際発する紫外線により基底状態にある蛍光体を発光させて画素を形成するものである。

【0003】通常AC型PDPは、その前面ガラス基板の片面（背面基板と向き合う面）に透明電極とこれを被覆する誘電体ガラス層を設け、また背面ガラス基板の片面（前面基板と向き合う面）に、上記透明電極と直交するように複数のアドレス電極を形成し、該電極部分を含む基板上全面を誘電体ガラス層で被覆し、非電極部分に相当する上記誘電体ガラス層上に、形成されるセル間でのクロストークを防止するための隔壁を設置し、最終的に該隔壁の側面及び底面に蛍光体を配置して製造されている。

【0004】上記PDPの誘電体ガラス層や隔壁等の各要素の形成には、専ら低融点のガラスが粉末形態で用いられている。即ち、該低融点ガラス粉末を通常500～600℃程度の温度で焼成メルトして一体化させている。該ガラス粉末としては、所望の低融点特性を満足し、しかもガラス特性を幅広く選択できることから、鉛を含有するPbO-SiO₂-B₂O₃系ガラスが汎用さ

れてきた。

【0005】しかるに、上記ガラス材料は、この種PDPの各要素の形成用ガラスとしては、優れた性質を有するものであったが、昨今の環境問題を考慮すると、有害な鉛成分を多量に含む点より、その利用は好ましくなく、回避すべきものである。更に、電極とガラス中の鉛成分との接触による不具合が発生するおそれがあったり、また例えばサンドブラスト法による隔壁形成にこれを利用する場合には、基板上全面にガラスペーストを塗布し、乾燥し、その後ブラスト処理により上記ガラスのおよそ60%がブラスト材と共に廃棄されることを考慮すると、その廃棄処理に煩瑣な作業及びコストを要する不利がある。

【0006】従って、PDP業界においては、上記鉛を含有するガラスに代替できる鉛成分を含まないガラスの開発が望まれており、この要望に合わせて、種々の鉛不含ガラスが提案されている。その例としては、例えば前面基板の透明電極を被覆するための誘電体ガラス層用としてのZnO-B₂O₃-SiO₂系ガラス（特開昭60-11246号公報、特開平9-50769号公報、特開平9-102273号公報、特開平9-278482号公報等参照）が挙げられる。しかしながら、上記特開昭60-11246号公報に記載のガラスは軟化点が高くその透明性が危惧される。また特開平9-278482号公報等の記載によれば、B₂O₃成分が多いほど、誘電率が低下し、誘電体ガラス層として有利であるとしている。しかしながら、B₂O₃成分の増量は耐薬品性を低下させる傾向にあり、これはガラス粉末の製造時、PDPの誘電体ガラス層形成時等において該ガラス粉末が水や薬品と少なからず接触することを考慮すると、決して好ましいものではない。

【0007】背面基板上のアドレス電極を被覆するためのガラス層用としての、鉛不含のガラス組成物は、未だ具体的には提案されていないが、例えば一般には、ビスマス系ガラスが示唆されている（特開平10-188825号公報、特開平10-302651号公報参照）。これらは、ガラス成分としてのビスマスが、鉛と類似した性質をガラスに与えることを利用するものと考えられるが、ビスマス化合物については、その毒性についてもなお不明な部分が多く残されており、また資源としても量が少なく高価であることから、PDPへのこれらの利用は得策とは考えられない。

【0008】更に、PDPの隔壁用の鉛不含のガラス組成物としては、例えば特開平8-301631号公報にP₂O₅系ガラスが、特開平9-283035号公報にZnO-BaO系ガラスが、特開平10-167758号公報、特開平10-228869号公報にBi₂O₃-SiO₂系ガラスが、特開平10-188825号公報にBaO-B₂O₃-Al₂O₃系ガラスが、それぞれ提案されている。しかしながら、これらの各ガラスも尚、PD

Pの隔壁形成用ガラスとして要求される性能を十分に満足し得るものではなく、特に特開平8-301631号公報に提案された P_2O_5 系ガラスは、その熱膨張係数があまりに高すぎ、そのため比較的多量の低膨張化フィラーをガラス粉末に添加して利用する必要がある、これによって得られるガラス膜がポーラスとなり、隔壁層間の放電が不安定となり、PDPの寿命が短くなる不利が予想された。

【0009】このように、現在、PDPの誘電体層や隔壁のための鉛不含のガラス組成物であって、従来汎用されてきた鉛を含有する $PbO-SiO_2-B_2O_3$ 系ガラスに匹敵する性能を奏し得るものは、未だ開発されていない現状にある。

【0010】しかも、PDPの各要素、即ち前面基板の電極を被覆する誘電体層、背面基板のアドレス電極を被覆する誘電体層及び隔壁、のためのガラス組成物は、之等がほぼ同じ500～600℃の温度で焼成されること及び熱一体化がなされることを考慮すると、できるだけ同一組成を有するのが好ましいが、従来、之等各ガラスは、それぞれ異なる要求性能を有する別個のものとしてとらえられており、その要求性能の共通性については全く考慮されていなかった。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来PDPの隔壁形成材料として汎用されてきた鉛を含むガラス組成物に代わって、毒性が問題とならず、しかも該鉛系ガラスと同等もしくはこれをも凌ぐ特性を発揮し得る新しいPDPの各要素用のガラス組成物であって、しかも単一のガラス組成で各要素の要求性能を同時に満足し得る新しいガラス組成物を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者は上記目的より鋭意研究を重ねる過程において、上記PDPの各要素用のガラスに要求される性能として次のものを掲げ、かかる要求性能をできるだけ多く満足するガラス組成について、更に引き続き検討を行なった。

【0013】(1)軟化点が550℃以下であること、(2)線熱膨張係数(ガラス単体)が $75 \sim 85 \times 10^{-7}$ の範囲であること、(3)メルトしたガラスが透明であること、(4)鉛、ビスマスをガラス成分として含有しないこと、(5)誘電率が7.0以下であること、(6)耐電圧が1KV以上であること、(7)耐水性、耐アルカリ性等の耐薬品性に優れること。

【0014】その結果、 $ZnO-SiO_2-B_2O_3$ 系ガラス中に、上記目的に合致するガラス組成を見出し、ここに本発明を完成するに至った。

【0015】本発明によれば、無鉛且つ低融点ガラス組成物であって、その組成が重量%で

ZnO	45～60
B_2O_3	23～35

SiO_2	5～25
R_2O (K_2O , Na_2O , Li_2O の総和)	4～14
RO (CaO , BaO , MgO の総和)	0～3
TiO_2	0～5

であることを特徴とするガラス組成物が提供される。

【0016】特に、本発明によれば、PDPの透明電極を被覆する誘電体ガラス層として用いられる上記ガラス組成物、PDPのアドレス電極を被覆する誘電体層ガラスとして用いられる上記ガラス組成物、及びPDPの隔壁を形成するガラスとして用いられる上記ガラス組成物が提供される。

【0017】本発明に係わるガラス組成物は、上記構成としたことに基づいて、前記した要求性能を満足する。即ち、該組成物は、550℃以下の低温で基板ガラスに焼き付けることができ、所望の低熱膨張係数、透明性、誘電率、耐電圧、耐水性、耐アルカリ性等の耐薬品性を有するガラス皮膜を形成できる。

【0018】該ガラス組成物は、従来の $PbO-SiO_2-B_2O_3$ 系ガラスと同様に、粉末化及びペースト化してPDPの前面基板の透明電極上に塗布し、焼成して誘電体ガラス層とすることができる。また、本発明ガラス組成物は、粉末化後、必要に応じて白色顔料を混合してペースト化して、PDPの背面基板のアドレス電極上に塗布し、焼成して、誘電体ガラス層乃至は反射層を形成させることができる。更に、本発明ガラス組成物は、粉末化、白色顔料又は黒色顔料、無機質フィラー粉末と混合し、ペースト化し、背面基板上に隔壁形状にパターンニング後、焼成することによって、隔壁形成用ガラスとして使用することもできる。

【0019】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わる低融点無鉛ガラス組成物につき詳述すれば、これは上記特定の組成(重量%、以下同じ)を有することを特徴とする。

【0020】この組成において、 ZnO 成分は、従来の鉛含有ガラスに代替できる鉛不含ガラスの中核をなすものである。これが45%を下回る場合は、得られるガラスは軟化点が高くなりすぎ、しかも耐電圧が低下する欠点がある。60%を越える場合は、耐薬品性が低下する。

【0021】 B_2O_3 成分は23～35%の範囲から選択され、これによってガラスの軟化点及び誘電率を適度に低下させる働きがある。これが23%を下回ると軟化点が高くなりすぎる。35%を越える場合は、耐薬品性が低下する不利がある。

【0022】 SiO_2 成分は、ガラスの骨格となる成分であり、5～25%の範囲から選択される。これが5%を下回る場合は、ガラス化が困難となるか、ガラス化できても得られるガラスは耐薬品性、耐電圧、透明性の乏しいものとなる。25%を上回る使用では、軟化点が550℃以下のガラスを得ることは困難である。

【0023】 R_2O (K_2O , Na_2O , Li_2O の総和)成分は、4～14%の範囲から選択される。これが4%を下回ると軟化点が高くなりすぎ所望の低融点ガラスを得ることは困難となる。14%を上回る配合では、ガラスの線膨張係数が 85×10^{-7} を越え、更に耐電圧が極端に低下する欠点がある。之等の内では、特に少量の配合でガラスの軟化点を低下させる作用のある Na_2O 、 Li_2O の使用が好適である。

【0024】 RO (CaO , BaO , MgO の総和)成分は、必ずしも必要ではないが、その添加配合によれば、耐薬品性や耐電圧を向上させる作用を奏し得る。之等は通常3%までの範囲で用いられるのがよく、これを上回る配合ではその増量に応じて、ガラスの軟化点を急上昇させる不利がある。

【0025】 TiO_2 成分も任意成分であり、その配合によれば、ガラスの耐薬品性を向上させ得る。その配合量は5%までとするのがよく、これを超える多量の配合では、ガラスの軟化点が高くなり過ぎ、透明性も損なう不利がある。

【0026】特に、本発明ガラス組成物において、上記 B_2O_3 、 R_2O 等の軟化点を低下させ得る成分の上記範囲内での増量は、軟化点降下に役立つ反面、ガラス中に結晶が発生しやすくなりガラスの透明性を低下させる傾向があるため、得られるガラスの要求性能に応じて、適宜それらの適当量を選択するのが望ましい。

【0027】本発明ガラス組成物は、上記各成分を所定割合で組み合わせて利用することに基づいて、前記した特性、即ち、軟化点 $550^\circ C$ 以下、線熱膨張係数 $75 \sim 85 \times 10^{-7}$ 、優れた透明性、誘電率7.0以下、耐電圧1KV以上、良好な耐水性、耐アルカリ性等の耐薬品性等を有するのである。

【0028】尚、本発明ガラス組成物は、上記各ガラス成分の所定量を必須成分として含有することを前提として、更に必要に応じて、他の適当なガラス成分を含有することもできる。この必要に応じて添加配合できるガラス成分及びその配合量は、得られるガラスの特性に悪影響を与えないもの及び範囲から適宜選択できる。該ガラス成分の具体例としては、例えば SnO 、 SnO_2 、 WO_3 、 MoO_3 、 Al_2O_3 、 Tl_2O_3 、 V_2O_5 、 La_2O_3 、 ZrO_2 等を例示できる。これらは一種又は二種以上用いることができ、その添加配合量は、いずれも3重量%以内であるのが望ましい。これらの配合は融着温度、耐薬品性の微調整に役立つ場合がある。

【0029】PDPの各要素の形成に当たって、本発明ガラス組成物は粉末化される。該粉末化は常法に従うことができる。例えば本発明に従うガラス粉末は、前記成分組成となるように各原料化合物を混合し、得られる混合バッチを約 $1150 \sim 1250^\circ C$ で熔融し、融液状ガラスを水冷ロールに挟んで冷却してフレーク状ガラスを得る。このガラスフレークをボールミル等の適当な粉碎

器を用いて、湿式乃至乾式粉碎することにより調製できる。尚、湿式粉碎を水中で行なう場合は、水分を除去して得られるケーキ状物を低温で真空乾燥するのが特に望ましい。

【0030】かくして得られる本発明ガラス組成物の粉末は、特に限定されるわけではないが、通常約 $0.1 \sim 30 \mu m$ の範囲の粒度を有しているのが望ましい。かかる粒度は公知の慣用される方法に従い容易に調整できる。また上記方法に従い得られる粉末粒子は、更に必要に応じて分級して、上記範囲内の適当な粒度、より好ましくは約 $0.5 \sim 10 \mu m$ の範囲の粒度に調整することができる。

【0031】本発明ガラス組成物を用いてPDPの各要素を形成させる方法は、各要素に応じて若干異なっており、之等は基本的には、従来より知られている各種方法に従うことができる。以下、その方法を各要素毎に詳述する。

【0032】尚、各要素を有するPDPの代表例の概略図を図1に示す。以下の記載においては、該図1の符号を引用する。

【0033】(1) 透明電極(2)を設けたPDPの前面ガラス基板(1)上への誘電体ガラス層(4)の形成
AC型の前面基板(1)には、通常のソーダライムガラス或いは高歪点ガラスが用いられ、該ガラスの背面基板(10)と向き合う片面に透明電極(2)(ITO膜)と、該透明電極上に導電性の高いバス電極(3)(例えば厚膜材料による銀電極、アルミニウム電極、スパッタリングによる $Cr/Cu/Cr$ 電極)がパターンニング配置される。この電極(3)上を、全面に亘って本発明に係わるガラス組成物で被覆して、誘電体ガラス層(4)を形成させる。更にこの誘電体ガラス層は MgO からなる保護層(5)でその表面を被覆される。

【0034】本発明の誘電体層用ガラス組成物は、一般に上述した無鉛低融点ガラス粉末を有機ヴィヒクルと混合して適当なペースト状形態に調整して使用される。ここで、用いられる有機ヴィヒクルとしては、一般にこの種ガラスペーストに利用されている各種のもののいずれでもよく、これらは通常樹脂の溶剤溶液からなっている。該樹脂としては、セルロース系樹脂及びアクリル系樹脂が好ましいものとして例示できる。該セルロース系樹脂には、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ニトロセルロース等が、アクリル系樹脂には、ポリブチルアクリレート、ポリイソブチルメタクリレート等が含まれる。上記樹脂は、一般には調整されるガラスペースト組成物中にその1種を単独で又は2種以上を併用して、合計量が $0.5 \sim 20$ 重量%程度の範囲で配合されるのがよい。また該ガラスペーストには、更に必要に応じて、通常添加配合できることの知られている添加剤、例えば沈殿防止剤、分散剤、基板ガラスとの接着性向上剤等を適宜配合することができる。

【0035】上記樹脂の溶剤溶液を構成する溶剤も通常知られている各種のものでよく、特に限定されない。一般には、樹脂の溶解性に優れ、粘稠性のオイルを形成し得るものが好ましい。これには中沸点及び高沸点のエステル系溶剤、エーテル系溶剤、石油系溶剤等が含まれる。具体例としては、例えばブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等のエステル系溶剤、ブチルカルビトール等のエーテル系溶剤、ナフサ、ミネラルターベン等の石油系溶剤等が例示できる。之等は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用することも

【0036】以下、上記ガラスペーストの調製とこれを用いた誘電体ガラス層の形成方法につき詳述すれば、まず上記樹脂を比較的高沸点の溶剤に溶解したオイル中に、所定量の本発明ガラス組成物を、三本ロール、ボールミル、サンドミル等の分散機で分散させて、スラリー状乃至ペースト状物（ガラスペースト）を調製し、次いでこのガラスペーストを、例えばドクターブレード法、ロールコート法、スクリーン印刷法、テーブルコーター、リバースコーター、スプレー法等の各種方法に従い、透明電極を設けた前面基板上に塗布施工する。また、予め、本発明ガラス組成物にてドライなグリーンシートを形成させた後、このシートを透明電極を設けた前面基板上にラミネートすることもできる。

【0037】上記の如くして前面基板上に形成されたガラス組成物を、次いで成形炉中で約500～600℃の温度で焼成することにより、所望の誘電体ガラス層を得ることができる。

【0038】かくして得られる誘電体ガラス層は、通常膜厚20～30μmとされ、この膜圧で充分な電気絶縁性及び放電特性を有する。その耐電圧は、通常1kV以上、誘電率は7.0以下である。特に、該ガラス層は、鉛不含有のために電極とガラスとの反応がなく、このことから優れた誘電特性を有している。

【0039】また、該ガラス層は透明で表面平滑である。該層の表面平滑性は、欠陥のないMgO保護層の形成を容易なものとし、ひいては安定した放電特性を保証する。この平滑な表面を得るために、特に好ましくは、本発明ガラス組成物の粉末を予め分級して巨大粒子を除去し、更に該粉末のペーストをスクリーンでこして用いるのがよい。更に、より優れた平滑表面を得るためには、例えば本発明ガラス組成物の内で比較的軟化点の高いガラスを電極サイトに使用し、同比較的軟化点の低いガラスを該高軟化点ガラスの上に積層し、之等を同時に焼成する方法を採用することもできる。

【0040】(2) PDP背面ガラス基板(10)のアドレス電極(8)上への誘電体ガラス層(7)の形成
背面基板(10)上には、一般には、例えばシリコン酸化膜のパッシベーション膜上に前面基板(1)の透明電極(2)と直交する形となるようにストライプ状のアド

レス電極(8)が、厚膜銀ペースト、厚膜アルミニウムペースト、Cr-Cu-Crのスパッタ膜等により形成され、該電極を被覆するように背面板全面に誘電体ガラス層(7)が形成される。更に、上記電極に隣接する形で多数の隔壁(6)が形成され、各隔壁毎に赤、青、緑の蛍光体(9)がアドレス電極(8)上及び隔壁(6)側面に形成される。

【0041】本発明ガラス組成物は、これを適当なペースト状物として、上記アドレス電極を被覆する誘電体ガラス層の形成のために利用される。ここで調製されるペースト状及び誘電体ガラス層の形成は、前記したPDP前面基板の透明電極上の誘電体ガラス層の場合と同様のものとして行うことができる。また、形成される誘電体ガラス層の膜厚も同様に約20～30μmの範囲とすることができる。

【0042】但し、この誘電体ガラス層は、電極間のリークを防止するための絶縁層としての役目と放電時の輝度向上のための反射板としての役目を有するものであるため、該ガラス層には、輝度向上のために適当な無機顔料や無機フィラー等が配合されるのが好ましい。之等無機顔料等の配合は、本発明ガラス組成物中にその適当量を添加することにより行ない得る。

【0043】上記無機顔料としては、白色系無機顔料を例示できる。その利用によれば、放電発光時にPDPの背面を白色とすることによって光の反射を良好なものとし、PDPの輝度の向上をはかり得る。かかる白色系無機顔料としては、通常この種ガラス組成物に配合されることの知られている各種のもの、例えばTiO₂(酸化チタン)系顔料や、ZnO(酸化亜鉛)系顔料等を例示できる。

【0044】上記無機顔料の配合量は、得られるガラスの焼成皮膜の着色に必要な最小限に止めるのが好ましい。それは、無機顔料自体が本来焼成時にメルトしないものであり、その添加は焼成皮膜をポーラスなものとする傾向があるためである。該無機顔料の配合量は、通常、本発明ガラス組成物重量の30重量%まで、より好ましくは20重量%となる量から選ばれるのがよい。

【0045】また、本発明組成物中に添加配合することのできる無機フィラーとしては、一般に、この種誘電体ガラス層に添加配合できることの知られている各種のもの、例えばAl₂O₃、SiO₂、ZrO₂、ZrSiO₂、MgO等の焼成温度を調整するものや、β-ユークリプトタイト、β-スボジューメン、溶融シリカ、コーゼライト等の得られるガラス層の熱膨張係数を微調整するためのものを挙げることができる。之等はその一種を単独で用いることもでき、また二種以上を混合して用いることもできる。それらの粒径は、一般には約0.1～10μmの範囲から選ばれるのが好ましい。之等の無機フィラーの本発明ガラス組成物中への配合量は、これが増加するにつれて得られるガラス組成物の焼成皮膜

がボラスとなる傾向にあるため、必要最小量とするのが好ましく、通常はガラス組成物重量の30重量%まで、好ましくは20重量%までとされるのがよい。

【0046】更に、上記無機フィラーの他の例としては、各アドレス電極上の誘電体ガラス層に蓄積される電荷を適度にリークして誤放電を防止するための、Ni、Cr等の金属微粒子を挙げることができる。之等の配合量は、各アドレス電極間の絶縁性を損うおそれのない範囲から適宜選択することができる。

【0047】(3) 隔壁の形成

本発明ガラス組成物は、PDPの隔壁形成のための材料としても利用することができる。特に該ガラス組成物を構成するガラスは、鉛不含有にもかかわらず、十分に良好な放電特性を有する緻密な隔壁を形成可能とする程度に軟化点が低く、しかも隔壁形成工程で用いられる各種薬品類にも十分に耐え得る優れた耐薬品性を有している。

【0048】上記隔壁形成は、一般には、本発明ガラス組成物に適当な無機顔料を配合して得られる隔壁材料を、例えばペースト状状態でPDP背面ガラス基板上に100~300 μ mの膜厚にパターニング施工し、これを常法に従い焼成することにより実施できる。

【0049】本発明ガラス組成物は、PDPの背面ガラス基板上に単一の隔壁用層を形成させることもでき、また2層構造の隔壁用層を形成させることもできる。例えば形成される隔壁用ガラス層の大部分を、発光輝度を向上させるために白色顔料を用いたものとし、該層の最上部分を黒色顔料を用いたものとする、いわゆるブラックストライプ的な隔壁用ガラス層とすることもできる。

【0050】上記各層に応じて本発明ガラス組成物は、例えばTiO₂(酸化チタン)、ZnO(酸化亜鉛)等の白色顔料や、CuO-Cr₂O₃、CuO-MnO-Cr₂O₃、Cr₂O₃-CoO-Fe₂O₃等の焼成黒色顔料を適宜添加配合して、隔壁用ペーストとすることができる。また、該ペーストには、その焼成時の隔壁の形状保持性向上のために、適当な無機フィラー、例えばアルミナ、シリカ等、好ましくはアルミナの適当量を添加することができる。更には、 β -ユークリプトタイト、 β -スボジューメン、溶融シリカ、コーゼライト等のガラス層の熱膨張係数を調整する粉末を添加することもできる。上記無機顔料及び無機フィラーの添加量は、本発明ガラス粉末に対して通常総量が40重量%以下となる量、好ましくは30重量%以下となる量から選ばれるのがよく、この程度の添加配合では、焼成後の隔壁内部がボラスとなって、放電特性や寿命に悪影響を与える弊害はない。

【0051】本発明ガラス組成物を隔壁形成用ペーストに調製するに当たっては、該隔壁の形成方法に応じて、前記(1)の項において例示した有機ヴィヒクル、樹脂、溶剤及び添加剤のそれぞれが、その種類及び量を適宜選択して、同様にして使用できる。また、調製されるペーストは、従来より慣用されている各種の方法、例えばスクリーン印刷法により直接塗布する方法、パターニングする方法、ドクターブレード法、ロールコート法、スクリーン印刷法、テーブルコーター、リバースコーター、スプレー法、グリーンシートの転写等により塗布施工した後、公知の各種の方法、例えばサンドブラストによりパターニングする方法や、フォトリソ埋め込み方法、ガラスペースト中の樹脂に感光性樹脂を使用したフォトリソグラフィー方法、金型よりの転写方法、凸部を有するロールによる加圧法等のパターニング方法に従って、隔壁形状とされ、次いで常法に従い、約550~600℃程度の温度で焼成されて、所望の隔壁とされる。

【0052】かくして形成される隔壁は、緻密性、強度、収縮率、耐薬品性等において、非常に優れたものである。

【0053】

【実施例】以下、本発明を更に詳しく説明するため、実施例を挙げる。尚、例中、部及び%はいずれも重量基準によるものである。

【0054】

【実施例1~5】特号亜鉛華、ホウ酸、酸化ケイ素、アルカリ炭酸塩、アルカリ土類炭酸塩及び酸化チタンの各原料を、溶融後に表1に示す所定のガラス組成となる量で、それぞれ混合してバッチ原料混合物を調製し、1200~1250℃で溶融した。取り出した溶融ガラスを水冷ロールに挟んで急冷して、フレーク状のガラスを得た。

【0055】次いで、得られたガラスをボールミル中、アルミナボールを用いて水湿式粉碎し、得られたスラリーを乾燥、ふるい分けし、その後分級して、粒径0.2~10 μ mの本発明ガラス組成物粉末を得た。

【0056】

【比較例1~3】実施例1~5において、溶融後に得られるガラス組成が、下記表1に示される通り本発明範囲を外れるもの(比較例1では、ガラス成分中に更に鉛成分及びアルミナ成分を配合した)となるように、バッチ原料混合物を調製する以外は、同様にして、フレーク状の比較ガラスを得た。

【0057】

【表1】

11

12

例No. 組 成	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
ZnO	50	47	56	49	50	—	61	49
B ₂ O ₃	80	28	25	31	34	13	31	25
SiO ₂	10	15	10	8	7	18	3	10
Na ₂ O	10	6	4	9	6	—	2	10
Li ₂ O	—	4	2	—	3	—	3	6
CaO	—	—	—	3	—	—	—	—
TiO ₂	—	—	3	—	—	—	—	—
Al ₂ O ₃	—	—	—	—	—	5	—	—
PbO	—	—	—	—	—	64	—	—

【0058】上記で得られた本発明ガラス組成物粉末及び比較ガラス組成物粉末の特性を以下の通り試験した。

【0059】(1) 線膨張係数

ガラス粉末試料を棒状に加工成形し、軟化点付近の温度にて焼成し、所定長さに切断した後、理学電気株式会社製熱機械分析装置TAS-100を用いて、50～350℃の温度範囲での伸び率を測定算出した。

【0060】(2) 軟化点

ガラス粉末試料を白金セル中に投入し、上記装置を用いた示差熱分析により、常温～700℃の温度範囲で軟化点を求めた。

【0061】(3) 誘電率

酸化膜を形成させたステンレススチール板上に、ガラス粉末試料のガラス層(30～50μm)を印刷、焼成して作成し、該ガラス層上に直径18mmの電極を銀ペーストを用いて作成し、1MHz時の誘電率を横河ヒューレットパッカード株式会社製4197Aインピーダンス/ゲインフェーズアナライザーを用いて測定、算出した。

【0062】(4) 透過率(透明性)

2mm厚のソーダライムガラス板上に、ガラス粉末試料の20μmガラス層を、550℃で焼成して形成させ、この焼成ガラス層の透過率を、2mm厚のソーダライムシリカガラスをブランクとして、有限会社東京電色技術*

*センター製の色と色差測定装置TC-8600Aを用いて、C光源、2度視の条件で測定した。

【0063】(5) 耐電圧

Cr-Cu-Cr層を形成させたソーダライムガラス板上に焼成後の膜厚が20μmとなるようにガラス粉末試料の層を形成させ、その上に銀電極層を形成させ、菊水電子工業株式会社製耐電圧試験器875A2を用いて、両電極間に電圧をかけリークする電圧を測定した。

【0064】(6) 耐薬品性

隔壁形成法の内ですンドブラスト法及びフォトリソグラフィ法においては、その工程中、マスク樹脂及びガラスペーストの現像、脱離にアルカリ水溶液が用いられるため、かかるアルカリ水溶液に対するガラスの耐性を以下の通り試験した。即ち、ガラス粉末試料を用いて、ソーダライムガラス板上に約20μmのガラス層を、印刷、焼成し、得られる焼成ガラスを100g/リットル炭酸ソーダ水溶液中に、30℃10分間浸漬し、焼成ガラス層表面の変化を肉眼で観察し、以下の基準により評価した。

【0065】

◎：変化なし、○：僅かにラスター色発生、×：白化
得られた結果を下記表2に示す。

【0066】

【表2】

13

14

例No. 組 成	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	81	85	79	82	77	72	74	91
軟 化 点 ($^{\circ}\text{C}$)	525	510	515	526	524	500	512	502
誘 電 率	8.2	6.7	6.8	6.3	6.6	12	6.9	6.9
透 過 率 (%)	91	90	90	92	90	85	75	90
耐 電 圧 (V)	1556	1100	1320	1233	1633	1222	420	120
耐薬品性	○	◎	◎	○	○	○	×	○

【0067】表2より、本発明ガラス組成物は、PDPの全面基板の誘電体ガラス層、背面基板の誘電体ガラス層及び隔壁形成用ガラスとしての基本特性を全て満足しており、之等のガラス層形成に有効利用できることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明ガラス組成物が適用できるAC型PDPの概略図である。

【符号の説明】

(1)：前面基板

* (2)：透明電極

(3)：バス電極

(4)：前面誘導体ガラス層

(5)：保護層

(6)：隔壁

20 (7)：背面誘導体ガラス層

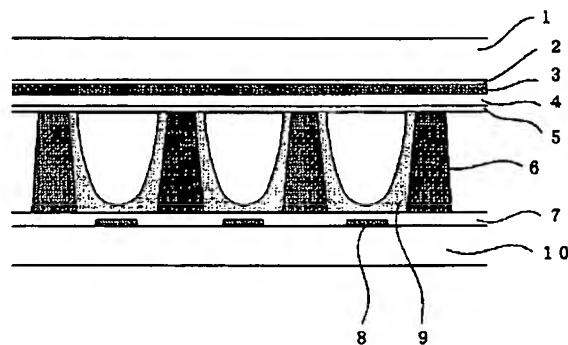
(8)：アドレス電極

(9)：蛍光体

(10)：背面基板

*

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 松原 繁一

大阪府大阪市城東区放出西2丁目1番25号

奥野製薬工業株式会社第2工場内

(72)発明者 奥野 晴彦

大阪府大阪市中央区道修町4丁目7番10号

奥野製薬工業株式会社内

Fターム(参考) 4G062 AA08 AA09 AA15 BB05 DA03
DA04 DB01 DC04 DC05 DD01
DE05 DE06 DF01 EA01 EA02
EA03 EA04 EA10 EB01 EB02
EB03 EB04 EC01 EC02 EC03
EC04 ED01 ED02 ED03 EE01
EE02 EE03 EF01 EG01 EG02
EG03 FA01 FA10 FB01 FB02
FB03 FC01 FD01 FE01 FF01
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01
GA01 GA10 GB01 GC01 GD01
GE01 HH01 HH03 HH05 HH07
HH09 HH11 HH13 HH15 HH17
HH20 JJ01 JJ03 JJ05 JJ07
JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07
KK10 MM07 MM12 NN26 PP13
PP14 PP15 PP16
5C094 AA60 BA31 CA19 DA15 EA04
EA05 EB02 EC04 FB02 FB15
GB10 JA01